第 27 卷 第 6 期
2015年11月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6
Nov. 2015

$NaHSO_3$和NaCl对Q235钢大气腐蚀的协同作用

吕旺燕[1] 王振尧[2] 于全成[2] 苏 伟[1]

1. 广东电网公司电力科学研究院 广州 510080;
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 通过干/湿复合循环实验模拟大气腐蚀过程,利用腐蚀失重分析以及扫描电镜 (SEM)、X射线衍射 (XRD) 和红外线光谱分析 (FTIR) 技术,研究了$NaHSO_3$和NaCl的协同作用对Q235钢大气腐蚀的影响。结果表明,$NaHSO_3$和NaCl之间存在协同效应,两者同时存在于环境中时Q235钢的腐蚀失重比单一腐蚀介质存在时的大。腐蚀介质对Q235钢的腐蚀影响顺序为:$NaHSO_3$+NaCl>$NaHSO_3$>NaCl。在$NaHSO_3$存在的环境中α-FeOOH易于形成,而在NaCl存在的环境中,γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4易于形成。

关键词: Q235钢 大气腐蚀 协同作用 加速腐蚀实验

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0545-06

Synergic Effect of $NaHSO_3$ and NaCl on Atmospheric Corrosion of Q235 Steel

LV Wangyan[1], WANG Zhenyao[2], YU Quancheng[2], SU Wei[1]

1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

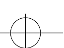
Abstract: Effect of $NaHSO_3$ coupled with NaCl on the corrosion of Q235 steel in an alternative dry/wet test environment, which aims to simulate atmosphere corrosion, was investigated by SEM, XRD, FTIR and mass loss analysis. The results show that the synergic effect of $NaHSO_3$ and NaCl plays an important role in the corrosion process of Q235 steel. The mass losses are larger in the test environment with the simultaneous presence of $NaHSO_3$ and NaCl rather than either of the two. The corrosivity of corrosive media could be ranked as follows: $NaHSO_3$+NaCl>$NaHSO_3$>NaCl. The presence of $NaHSO_3$ in the test environment could facilitate the formation of corrosion product α-FeOOH, while NaCl could facilitate the formation of γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4.

Key words: Q235 steel, atmospheric corrosion, synergic effect, accelerated corrosion test

1 前言

大气中SO_2和Cl^-是影响钢大气腐蚀的主要污染因素,两者单独存在时都会对钢造成严重的腐蚀,若两者同时存在其腐蚀量将更大[1]。文献[1-3]利用户外曝晒的方法研究了SO_2和Cl^-对钢的腐蚀影响,也有学者利用实验室模拟实验方法进行研究[4-6]。Nishimura等[4]研究了碳钢锈层在含Cl^-环境中的电化学行为;Lyon等[5]在实验室利用硫酸盐和氯盐对电线中的金属进行了实验,发现高S和高Cl盐可以模拟钢等金属在户外大气环境中受到的侵蚀;Wang

定稿日期: 2014-03-05
基金项目: 南网科技项目 (K-GD2014-0532) 和国家自然科学基金项目 (51131007) 资助
作者简介: 吕旺燕,女,1983年生,博士,工程师
通讯作者: 王振尧,E-mail: zhywang@imr.ac.cn,研究方向为材料自然环境腐蚀
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.008



等[7]研究了SO_2污染环境下耐候钢的大气腐蚀行为。文献[8-12]利用不同的方法研究了可溶性S盐(或者SO_2)和Cl盐对金属腐蚀的协同效应,得出一致的结论,可溶性S盐(或者SO_2)和Cl盐同时存在时,金属的腐蚀更加严重。尽管上述学者等研究探讨了含Cl盐和含S盐之间的协同作用,但所采用实验的环境中S和Cl的量并不相同。本研究中采取每组实验的S和Cl的物质量之和是相等的,这样能更好地探讨S和Cl的协同作用导致的腐蚀与单个污染介质导致的腐蚀差异情况。本文利用$NaHSO_3$和NaCl作为腐蚀介质,通过模拟加速实验研究含S盐和含Cl盐之间的协同作用对Q235钢的腐蚀影响。

2 实验方法

实验材料为Q235钢,其化学成分(质量分数,%)为:C 0.18,Si 0.25,Mn 0.5,S 0.018,P 0.016,Fe 余量。试样尺寸:25 mm×25 mm×2 mm。试样先经机械加工后,再用400到800号砂纸逐级打磨,最后利用丙酮和酒精将表面清洗干净,放入干燥器24 h后称重,精确度为0.1 mg。

为研究$NaHSO_3$和NaCl的协同作用对钢腐蚀行为的影响,将试样分成3组进行实验。先给3组试样进行表面涂盐,其涂盐量为:(1) 75 mg/cm^2 $NaHSO_3$和6.5 mg/cm^2 NaCl,(2) 86.56 mg/cm^2 $NaHSO_3$,(3) 48.7 mg/cm^2 NaCl。保持3组为等物质量的盐。然后将试样放入实验箱进行干湿交替实验,实验箱温度控制在(30±0.5) ℃。每24 h为一个循环周期,潮湿时间为18 h,潮湿过程的相对湿度为80%;自然干燥时间为6 h。在实验进行到第8 d时再对试样表面进行涂盐,以补充流失的腐蚀介质。

采用500 mL HCl (质量浓度为38%的浓盐酸)+500 mL蒸馏水+20 g六次甲基四胺配成溶液,室温下进行除锈。除锈后将试样用蒸馏水清洗,接着用酒精清洗干净,吹干放入干燥器,24 h后称重。每次取3平行试样测失重数据,最后取其平均值。

利用Rigaku-D/max-2500PC型X射线衍射仪(XRD)进行XRD分析,采用Cu靶,并利用Jade软件进行XRD结果的标定。利用Magna-IR560型红外吸收光谱仪(FTIR)进行IR分析,测量光谱的范围为400~4000 cm^{-1},设定扫描次数为64次,实际分辨率为8 cm^{-1}。利用XL30FEG型扫描电子显微镜(SEM/EDS)对腐蚀试样表面形貌进行观察与分析。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀动力学曲线

图1给出在不同腐蚀介质的干湿交替条件下,Q235钢在经过15 d的腐蚀实验的失重与时间的关系。由图可以看出,Q235钢的腐蚀失重随着时间的延长而增加,在实验的初始阶段腐蚀失重增加很快,失重曲线几乎呈直线,到实验后期腐蚀速率才有所下降。当$NaHSO_3$或者NaCl单独存在时,失重曲线很接近,$NaHSO_3$存在于环境中造成的腐蚀失重略大于NaCl存在的情况。但在$NaHSO_3$和NaCl同时存在的环境中,Q235钢的腐蚀失重比在单一腐蚀介质环境中要大,说明在钢的腐蚀过程中,$NaHSO_3$和NaCl之间存在协同效应,两者同时存在时,Q235钢腐蚀失重并不是两者单独存在时所造成的腐蚀失重的简单加合。腐蚀性介质对Q235钢的腐蚀影响顺序为:$NaHSO_3$+NaCl>$NaHSO_3$>NaCl。

3.2 腐蚀产物成分分析

图2给出Q235钢在含$NaHSO_3$环境中腐蚀产物的XRD谱和IR谱。由图可以看出,在腐蚀实验进行3 d后,XRD谱中Fe_3O_4的峰相对强度较高。随着腐蚀的进行,Fe_3O_4的相对强度逐渐减弱,到实验结束时,其强度变得非常微弱,而α-FeOOH和γ-FeOOH峰的相对强度变得非常高。不论是在XRD谱还是红外IR谱中,随着腐蚀的进行,γ-FeOOH的相对强度变化趋势为先增大后减小,说明γ-FeOOH在腐蚀产物中的含量是先增多后减少的,而α-FeOOH则表现出逐渐增多的趋势。此现象与户外初期曝晒条件下γ-FeOOH和α-FeOOH的变化趋势很相近,这与户外曝晒开始阶段主要表现出与SO_2的作用有关。Oh等[13]发现在工业地区曝晒的钢腐蚀产物中α-FeOOH的含量比在海洋大气环境中的高。Yamashita等[14]通过干湿交替循环实验研究碳钢在不同液膜条件下起始腐蚀产物的形成过程时发现,α-FeOOH优先在Na_2SO_4存在的环境中生成。本实验中,当$NaHSO_3$

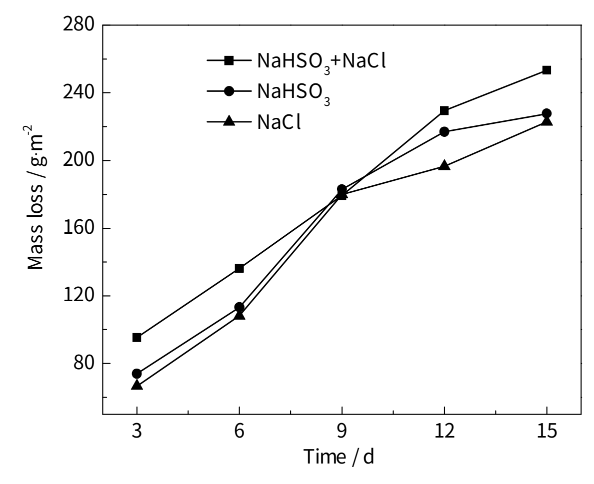


图1 干湿循环条件下Q235钢的腐蚀失重与实验时间的关系

Fig.1 Mass loss *vs* test time for Q235 steel under dry/wet conditions with different mediums

沉积到钢表面时会被溶解在水膜中的O_2氧化为SO_4^{2-}，因此在腐蚀产物中能检测到大量的α-FeOOH是合理的。

图3给出Q235钢在含NaCl环境中的腐蚀产物的XRD谱和IR谱。由图可以看出，γ-FeOOH的峰相对强度较高，且随着腐蚀的进行，其相对强度逐渐增强，说明腐蚀产物中具有大量的γ-FeOOH。腐蚀产物中也检测到了α-FeOOH，但从其XRD和IR峰的强度来看，α-FeOOH的含量不高。

XRD谱中γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4的峰很相似，两种物质很难用XRD区分开。由图3中XRD谱可以看出，在出现γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4角度的位置峰的强度很高。Fe_3O_4是通过溶解的$Fe(OH)_2$以及FeOOH生成的，当溶液中OH/Fe(II)的比值为2时Fe_3O_4的生成量最大[15]，因此Fe_3O_4的生成将取决于FeOOH的溶解度大小，而FeOOH溶解度的顺序为β-FeOOH＞γ-FeOOH≫α-FeOOH。在含Cl^-的环境中比没有Cl^-的环境中Fe_3O_4的生成量大[15,16]。Kamimura等[17]发现在海洋大气环境中曝晒的耐候钢锈层中存在β-FeOOH和Fe_3O_4，而在工业环境中曝晒的锈层中却不存在。在本试验初期几乎检测不到β-FeOOH峰，仅在后期的腐蚀产物中才检测到很弱的β-FeOOH峰，因为β-FeOOH形成条件是环境一定含Cl^-，且与Cl^-浓度相关。这有待进一步研究。Oh等[13]发现曝晒在海洋大气环境中的碳钢腐蚀产物XRD谱中γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4处的峰非常强，利用Mössbauer谱发现在外锈层中存在大量磁性γ-Fe_2O_3。在IR谱中检测到了γ-Fe_2O_3在550 cm^{-1}处存在吸收峰，而在XRD谱中35°~36°和62°~63°之间的强峰位于γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4的峰之间，因此认为腐蚀产物中存在两者的混合物。

图4给出Q235钢在$NaHSO_3$和NaCl同时存在

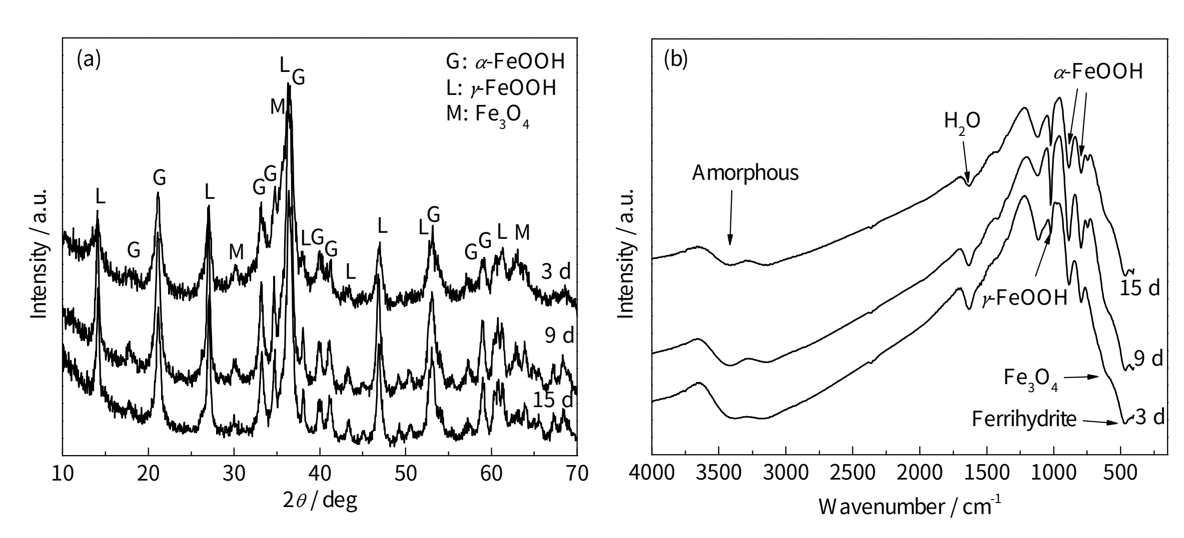


图2 Q235钢在含$NaHSO_3$环境中经干湿交替实验后腐蚀产物的XRD谱和IR谱

Fig.2 XRD patterns (a) and IR spectra (b) of rusts formed on Q235 steel under alternative dry/wet condition with $NaHSO_3$

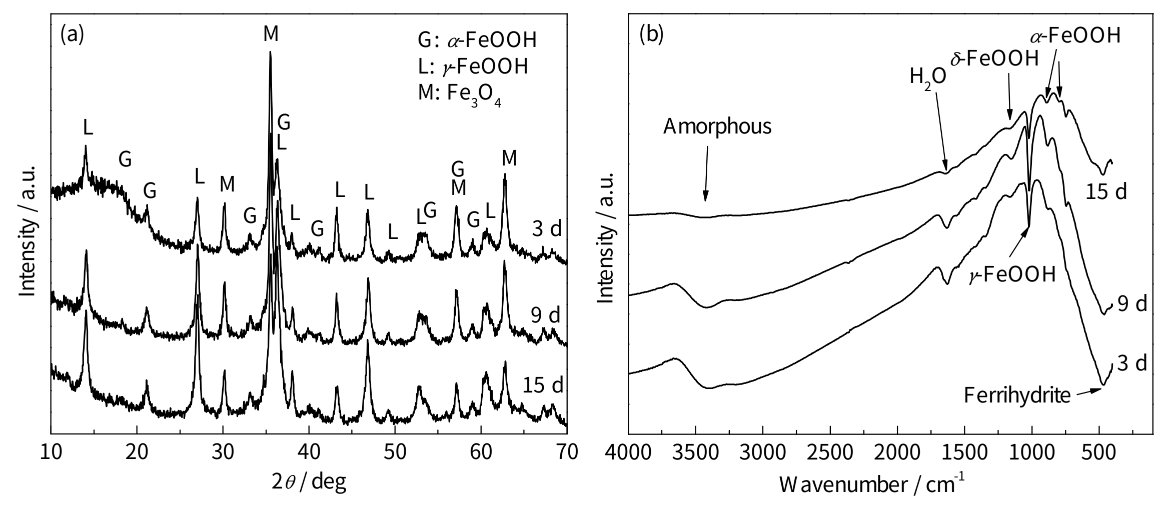
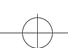


图3 Q235钢在含NaCl的环境中经干湿交替实验后腐蚀产物的XRD谱和IR谱

Fig.3 XRD patterns (a) and IR spectra (b) of rusts formed on Q235 steel under alternative dry/wet condition with NaCl



时经干湿交替实验不同时间后腐蚀产物的XRD谱和IR谱。由图可以看出，主要腐蚀产物为α-FeOOH、γ-FeOOH和Fe_3O_4。从XRD谱可以看出，在腐蚀3 d后腐蚀产物中Fe_3O_4的峰相对较强，而α-FeOOH和γ-FeOOH的峰相对较弱，随着腐蚀的进行，α-FeOOH和γ-FeOOH的峰逐渐增强，而Fe_3O_4逐渐减弱，说明Fe_3O_4相对含量降低。在IR谱中也发现了同样的现象。

在图2和图4的IR谱中1120 cm^{-1}处存在吸收峰，这是δ-FeOOH的特征吸收峰，但因为腐蚀介质为$NaHSO_3$，此峰也可能为与SO_4^{2-}的重叠峰。如图3的IR谱所示，在1120 cm^{-1}处也存在吸收峰，而腐蚀环境中无SO_4^{2-}，因此可断定腐蚀产物中存在少量的δ-FeOOH。

3.3 锈层表面形貌及结构

图5给出Q235钢在$NaHSO_3$和NaCl同时存在的环境中干湿交替腐蚀不同时间的表面微观形貌。可以看出，在腐蚀3 d后，表面存在很多片状或花瓣状的腐蚀产物，这是γ-FeOOH[18]。表面还存在少量棉球状腐蚀产物，此产物为α-FeOOH[18]。腐蚀实验进行9 d后，棉球状腐蚀产物在试样表面清晰可见，花瓣状腐蚀产物依然存在，但已开始发生球状化。经过15 d腐蚀实验后，试样表面布满球状腐蚀产物，仅有少量的花瓣状产物。

图6给出Q235钢在只有$NaHSO_3$存在的环境中的表面微观形貌。与图5相比可看出，相同腐蚀实验时间的表面形貌相差不大。开始时存在呈现花瓣状的γ-FeOOH和棉球状的α-FeOOH。随着腐蚀实验的进行，腐蚀产物发生了演化，花瓣状腐蚀产物开始球状化，转变为球状的α-FeOOH。在腐蚀实验结束时，试样表面被大量的棉球状腐蚀产物所覆盖。这与XRD谱和IR谱结果相对应。

图7给出Q235钢在只有NaCl的环境中腐蚀3 d和15 d的表面微观形貌。由图可看出，腐蚀3 d后，试样表面仅存在少量的腐蚀产物，主要呈现水泡状。由腐蚀产物的XRD谱和IR谱可知，腐蚀产物的峰都不强，且都比较模糊。延长腐蚀时间，各腐蚀产物的XRD和IR峰才开始逐渐增强。在图7中可

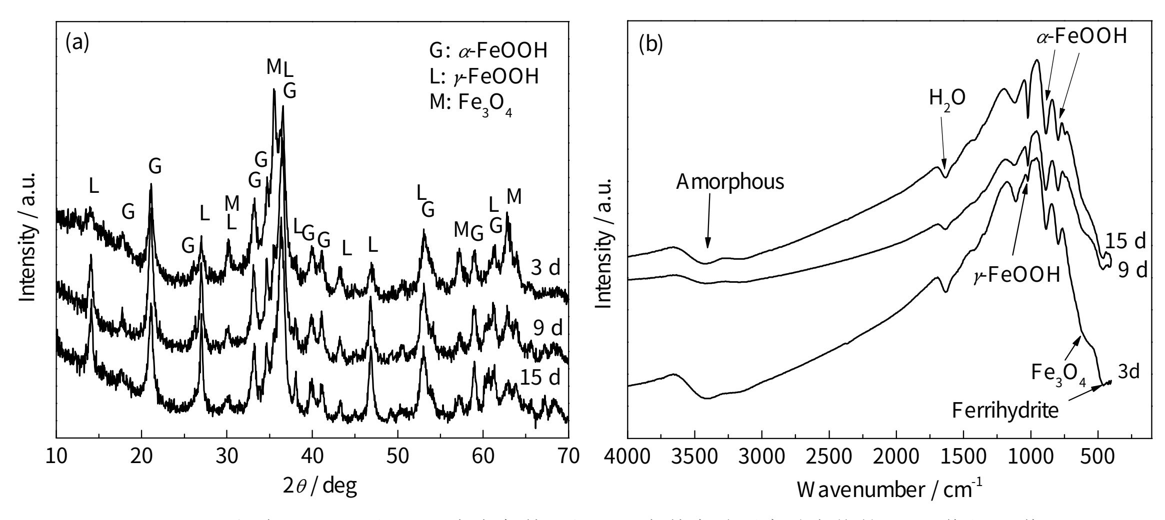


图4 Q235钢在$NaHSO_3$和NaCl存在条件下经干湿交替实验后腐蚀产物的XRD谱和IR谱

Fig.4 XRD patterns (a) and IR spectra (b) of rusts formed on Q235 steel under alternative dry/wet condition with $NaHSO_3$ and NaCl

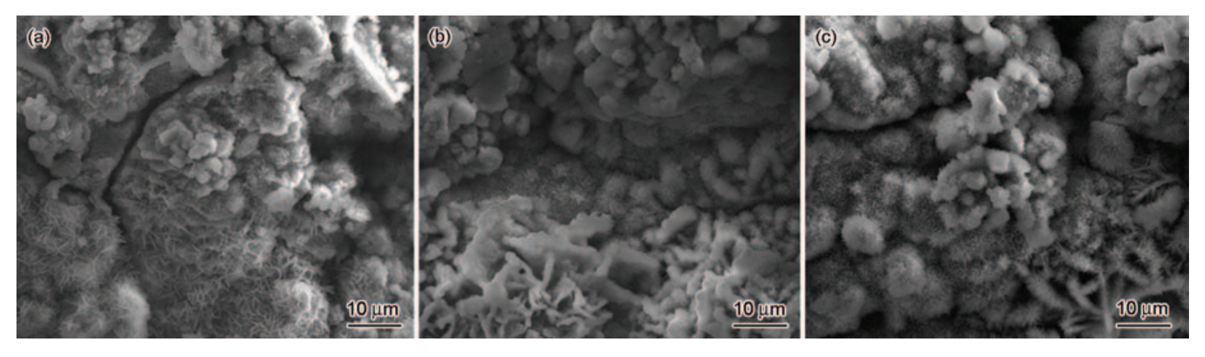


图5 Q235钢在$NaHSO_3$和NaCl存在条件下经干湿交替实验后的表面微观形貌

Fig.5 Surface morphologies of Q235 steel under alternative dry/wet condition with $NaHSO_3$ and NaCl corroded at 3 d (a), 9 d (b) and 15 d (c)

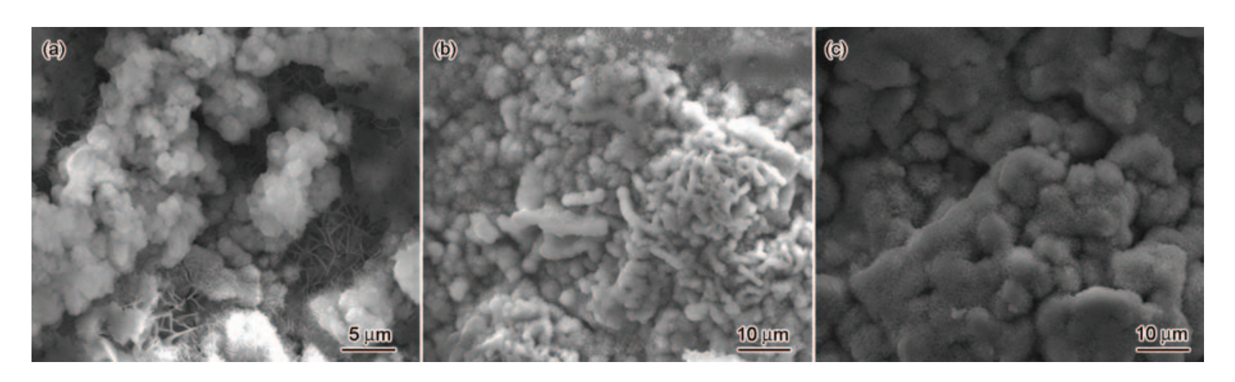


图6 Q235钢在$NaHSO_3$存在条件下经干湿交替实验后的表面微观形貌

Fig.6 Surface morphologies of Q235 steel under alternative dry/wet condition with $NaHSO_3$ corroded at 3 d (a), 9 d (b) and 15 d (c)

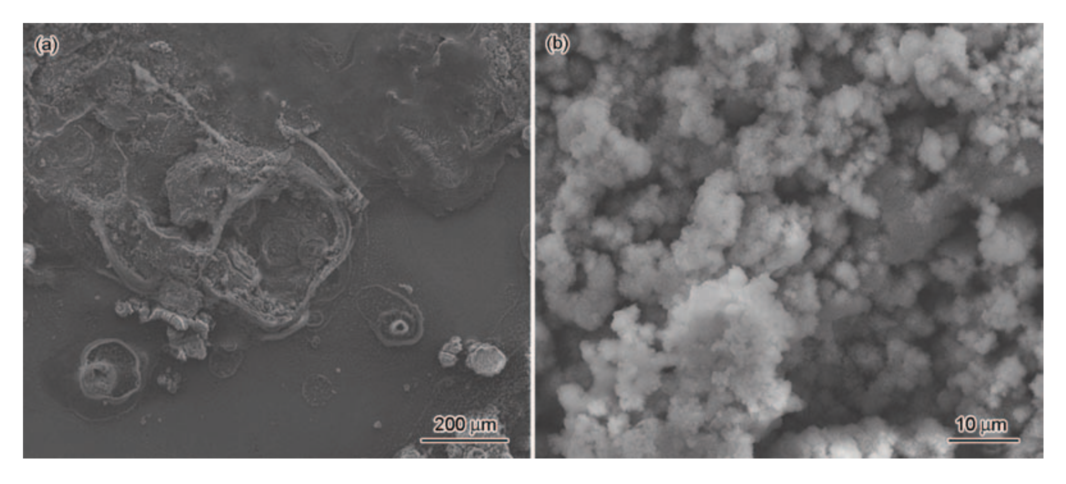


图7 Q235钢在NaCl存在条件下经干湿交替实验后的表面微观形貌

Fig.7 Surface morphologies of Q235 steel under alternative dry/wet condition with NaCl corroded at 3 d (a) and 15 d (b)

以观察到试样表面存在大量砂粒状腐蚀产物，此腐蚀产物为γ-FeOOH。

3.4 腐蚀机理

由于大气环境的多样性，钢表面形成的锈层成分也比较复杂，由多种腐蚀产物组成。对于不同成分的腐蚀产物膜，其保护性能也有所差别。通常在一些较温和的大气环境下，碳钢表面也会形成具有一定保护作用的腐蚀产物膜；然而在许多污染性大气环境下，碳钢表面是难以形成保护性锈层的。从Q235钢腐蚀产物的XRD谱和IR谱以及其表面形貌可以看出，腐蚀介质对生成的腐蚀产物种类具有很大的影响。腐蚀介质不同，腐蚀产物存在一定的差别。在NaCl存在的情况下，α-FeOOH的峰自始至终都比较弱，而在$NaHSO_3$存在的情况下，其峰相对强度较高，且随腐蚀时间延长而增强，因此α-FeOOH易在$NaHSO_3$环境中生成，这与Yamashita等[14]的研究结果一致。在NaCl存在的环境中，尖晶石类物质如γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4的含量较大，而在只有$NaHSO_3$的环境中，其含量却非常少。在$NaHSO_3$和NaCl都存在时，情况居于上述两者之间，但腐蚀产物中α-FeOOH的相对含量较高；由动力学曲线可以看出，此时的腐蚀失重却大于两种腐蚀介质单独作用时的失重。这说明$NaHSO_3$和NaCl之间存在协同作用，促进Q235钢腐蚀。

在初始腐蚀期$NaHSO_3$对腐蚀起到了重要作用。溶解在钢表面吸附的液膜中的HSO_3^-可以经空气中的O_2氧化为H_2SO_4：

$$HSO_3^- + 1/2O_2 = H^+ + SO_4^{2-} \quad (1)$$

H_2SO_4的存在促进了Fe的溶解：

$$Fe - 2e = Fe^{2+} \quad (2)$$

生成的$FeSO_4$经水解、氧化转变为FeOOH，并将H_2SO_4释放[19]：

$$2FeSO_4 + 3H_2O + 1/2O_2 = 2FeOOH + 2H_2SO_4 \quad (3)$$

这样经过酸再生循环释放的H_2SO_4又将继续对钢造成腐蚀，随着腐蚀的进行，钢表面逐渐形成锈层，O_2的传输到钢基体变得困难，腐蚀速率将降低。但Cl^-的存在会增加钢表面的导电性，且Cl^-的强侵蚀性将破坏新形成的锈层钝化膜，使得锈层破裂，电

解质溶液继续往基体方向渗透，SO_4^{2-}又可以通过酸再生循环发挥作用，电化学腐蚀继续以较大速率进行。因此SO_4^{2-}和Cl^-的协同作用将促进钢的腐蚀，使得腐蚀量大于单一因子存在时的腐蚀量。

4 结论

$NaHSO_3$和NaCl之间存在协同效应，两者同时存在于环境中Q235钢的腐蚀失重比单一腐蚀介质存在时的失重量大。腐蚀介质对Q235钢的腐蚀影响顺序为：$NaHSO_3$+NaCl＞$NaHSO_3$＞NaCl。不同的腐蚀介质对生成的腐蚀产物种类的影响很大，在$NaHSO_3$存在的环境中α-FeOOH易于形成，而在NaCl存在的环境中γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4等易于形成。

参考文献

[1] Wang S, Yang S, Gao K, et al. Corrosion behavior and corrosion products of a low-alloy weathering steel in Qingdao and Wanning [J]. Int. J. Min. Metall. Mater., 2009, 16: 58

[2] Ma Y, Li Y, Wang F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 997

[3] 张晓云, 蔡健平, 马颐军等. 耐候钢和碳钢大气腐蚀规律分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16: 389

[4] Nishimura T, Katayama H, Noda K, et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions [J]. Corrosion, 2000, 56: 935

[5] Lyon S B, Thompson G E, Johnson J B, et al. Accelerated atmospheric corrosion testing using a cyclic wet/dry exposure test: Aluminum, galvanized steel, and steel [J]. Corrosion, 1987, 43: 719

[6] Dunn D S, Bogart M B, Brossia C S, et al. Corrosion of iron under alternative wet and dry conditions [J]. Corrosion, 2000, 56: 470

[7] Wang J H, Wei F I, Shih H C. Modeling of atmospheric corrosion behavior of weathering steel in sulfur dioxide-polluted atmospheres [J]. Corrosion, 1996, 52: 900

[8] 屈庆, 严川伟, 张蕾等. NaC1和SO_2在A3钢初期大气腐蚀中的协同效应 [J]. 金属学报, 2002, 38: 1062

[9] 屈庆, 严川伟, 白玮等. SO_2存在下NaCl沉积量对Zn大气腐蚀的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37: 72

[10] 肖葵, 董超芳, 李晓刚等. NaCl颗粒沉积对Q235钢早期大气腐蚀的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26: 26

[11] 蔡健平, 郑逸苹, 刘寿荣. 氯化物、硫污染物对碳钢大气腐蚀的协同作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16: 303

[12] 王振尧, 郑逸苹, 刘寿荣. A3钢在人造污染介质中的大气腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 14: 240

[13] Oh S J, Cook D C, Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 1687

[14] Yamashita M, Konishi H, Kozakura T, et al. *In-situ* observation of initial rust formation process on carbon steel under Na_2SO_4 and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 2492

[15] Ishikawa T, Kondo Y, Yasukawa A, et al. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides [J]. Corros. Sci., 1998, 40: 1239

[16] Rémazeilles C, Refait P. On the formation of β-FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 844

[17] Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2799

[18] 韩恩厚. 大气腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[19] Allam I M, Arlow J S, Saricimen H. Initial stages of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf [J]. Corros. Sci., 1991, 32: 417